

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-056987
(43)Date of publication of application : 01.03.1994

(51)Int.CI. C08G 73/00
// C09D 5/08

(21)Application number : 04-234135 (71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 11.08.1992 (72)Inventor : KITANI AKIRA

SASAKI KAZUO
KAWAGOE TAKAHIRO
MAEDA HIROKO
OFUKU EIJI

(54) PRODUCTION OF CONDUCTIVE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a water-soluble conductive polymer.

CONSTITUTION: An aminobenzenesulfonic acid compound or a mixture thereof with an aniline compound is polymerized through chemical oxidation to produce the water-soluble conductive polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-56987

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 G 73/00
// C 0 9 D 5/08

識別記号
NTB
PPX

庁内整理番号
9285-4 J
6904-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-234135

(22)出願日 平成4年(1992)8月11日

(71)出願人 000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号
(72)発明者 木谷 ▲あきら▼
広島市佐伯区楽々園6丁目12番22号
(72)発明者 佐々木 和夫
広島市佐伯区観音町1丁目47番11号
(72)発明者 川越 隆博
所沢市青葉台1302-57
(72)発明者 前田 裕子
昭島市松原町3-10-26
(72)発明者 大福 英治
昭島市松原町3-10-26
(74)代理人 弁理士 熊田 和生

(54)【発明の名称】導電性高分子の製造方法

(57)【要約】

【目的】水に可溶性の導電性高分子を製造することを目的とする。

【構成】この出願発明は、アミノベンゼンスルホン酸系化合物又はアミノベンゼンスルホン酸系化合物及びアニリン系化合物を含む单量体を化学酸化重合することにより水に可溶性の導電性高分子を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アミノベンゼンスルホン酸系化合物またはアミノベンゼンスルホン酸系化合物とアニリン系化合物を含む単量体を化学酸化重合することを特徴とする水に可溶性の導電性高分子の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業の利用分野】この出願発明は導電性高分子の製造方法に関する。さらに詳述すると、アミノベンゼンスルホン酸系化合物またはアミノベンゼンスルホン酸系化合物とアニリン系化合物を含む単量体を化学酸化重合することによる水に可溶な導電性高分子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、それ自身が導電能力をもつポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子が、電池電極材料、コンデンサー電極材料、ICやフロッピディスクの帯電防止材料として注目されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの導電性高分子は、一般的には、それらの単量体を化学的又は電気化学的に重合することにより製造される。一般的に、導電性高分子は、その剛直な構造が故に、不溶不融であって成形したり塗料化することがむずかしく、それらを実際の用途に適用する場合に、大きな問題となっている。

【0004】そこで、溶剤に可溶性の導電性高分子を得ることが試み始められている。例えば、チオフェンのβ-アルキル誘導体、アニリンのN-アルキル誘導体などを重合して、有機溶媒に可溶性とした例がある。しかし、いずれも比較的長鎖のアルキル基をもつため、可溶性とはなるが、導電性能は低いレベルに留まっている。

【0005】最近、アニリンを酸化重合してポリアニリンとなし、これを発煙硫酸でスルホン化処理をして、水溶性にした例もある。この場合は、重合及びスルホン化処理と反応が2段となるうえ、ポリアニリンはスルホン化処理液に溶解しないために固一液反応となるので、反応を制御して必要な構造のものを得ることはかなり難しい。

【0006】また、種々のアニリン誘導体を選び、電解酸化による重合体の生成および得られた重合体被覆電極の性質についての検討も行われている（木谷ら、日本化学会誌、1985、(6)、p. 1124-1130）。その中で、アミノベンゼンスルホン酸については、o-アミノベンゼンスルホン酸の場合、電極上に皮膜が得られるが電位走査を繰り返してもピーク電流値が増大しないと述べられているにすぎない。また、o-アミノベンゼンスルホン酸およびm-アミノベンゼンスルホン酸については、電極上にはポリマーが析出せずレドックス応答のある可溶性の生成物が得られるとしている

にすぎない。このようにいずれの場合も、生成物が重合体であること、ましてや導電性の重合体であることは確認されていない。

【0007】ところで、電解酸化法は、ポリマーの生成量を通電電荷量によってコントロールできるという特徴を有している。そのために、例えば電極上に厚さのコントロールされた導電性ポリマーの薄膜を作成しようとする場合等には有効であるといえるが、一方、導電性ポリマーを大量に生成させ実用に供しようという場合には、10極めて不向きな方法である。上記のような状況のもとに、この出願の発明者らは銳意検討した結果、酸化剤を用いて化学的に重合させることにより、水に可溶な導電性高分子を簡単に、大量にかつ安価に得る方法を見い出すことができた。

【0008】

【課題を解決するための手段】この出願発明によれば、合成反応の原料としてアミノベンゼンスルホン酸系化合物またはアミノベンゼンスルホン酸系化合物とアニリン系化合物を含む単量体を用い、これを化学酸化重合することによって水に可溶性の導電性高分子を合成するものである。通常、酸化重合は、水溶液中で行われるが、この出願発明では、原料、重合反応生成物いずれも水溶液に溶解するために、反応は最初から最後まで液相で行われることになり、反応の制御が容易で均質な生成物が得ることができる。以下に、この出願発明についてさらに詳述する。

【0009】この出願発明で用いられるアミノベンゼンスルホン酸系化合物は、アミノベンゼンスルホン酸及びそれらの誘導体であって、具体的には、o-アミノベンゼンスルホン酸、m-アミノベンゼンスルホン酸、p-アミノベンゼンスルホン酸、アミノベンゼン-2, 5-ジスルホン酸、アミノベンゼン-2, 4-ジスルホン酸等であり、また、アミノベンゼンスルホン酸系化合物とアニリン系化合物との混合物は、具体的には、o-アミノベンゼンスルホン酸、m-アミノベンゼンスルホン酸、p-アミノベンゼンスルホン酸、アミノベンゼン-2, 5-ジスルホン酸、アミノベンゼン-2, 4-ジスルホン酸等のアミノベンゼンスルホン酸系化合物とアニリン、ヒドロキシアニリン、カルボキシアニリン、クロロアニリン、N-メチルアニリン等のアニリン系化合物との混合物である。

【0010】この出願発明における酸化重合方法として、重合反応液は、酸性溶液、中性溶液、あるいはアルカリ性溶液のいずれでもよい。酸性水溶液としては、フッ化水素酸、塩酸、硝酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸、硫酸、酢酸、リン酸、トリフルオロ酢酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等があげられる。これらの中、塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸が好ましい。アルカリ性水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなど、1価の金属水酸

化物の水溶液、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなど、2価の金属水酸化物の水溶液、あるいは、アンモニアを溶解させた水溶液があげられる。これらの中、水酸化ナトリウム、アンモニアの水溶液が好ましい。また、アミノベンゼンスルホン酸系の単量体は、酸性水溶液よりもアルカリ性水溶液への溶解性が高い。従って、アルカリ性水溶液系の方が単量体の高濃度溶液を得易く、酸化重合して生成される高分子の量も多く、工業的見地から考えると有用である。重合液における単量体の濃度は、一般的には、0.01～5モル／1で、好ましくは0.1～3モル／1が用いられる。酸性水溶液の酸濃度としては、0.01～10モル／1、好ましくは0.1～6モル／1が用いられる。アルカリ性水溶液のアルカリ濃度としては、0.01～10モル／1、好ましくは0.1～3モル／1が用いられる。

【0011】この出願発明で用いられる化学酸化重合法で用いられる酸化剤としては、公知の酸化剤が用いられるが、例えば、酸化第二鉄、過硫酸アンモニウム、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、二酸化マンガン、過酸化水素などがある。特に、過マンガン酸カリウム、過硫酸アンモニウムが好ましい。また、用いる酸化剤の量は、各々の酸化剤の反応機構に応じて適宜使用される。重合に際しての温度は適宜選択されるが、一般的には、室温付近ないし室温より低い温度、例えば40～-10°Cが副反応が少なく好ましい。

【0012】重合が完了した後は、重合体は水溶液のまま用いることができ、また、酸またはアルカリを用いて適当なPHに調製して用いることもできる。アルカリ性水溶液で処理して生成された重合体を水溶液のまま使用する場合には、乾燥して得られた重合体の固形物は、スルホン酸基がナトリウムやカリウム等の金属塩、あるいはアンモニウム塩などの塩となっていると考えられるので、高い導電性は期待できない。高い導電性を得るために、塩酸、硫酸、ホウツ化水素酸等の酸で脱塩処理

単量体

o-アミノベンゼンスルホン酸
m-アミノベンゼンスルホン酸
p-アミノベンゼンスルホン酸

【0016】同様にして、アミノベンゼンスルホン酸の代わりに、アミノベンゼン-2,5-ジスルホン酸、アミノベンゼン-2,4-ジスルホン酸を用いることにより対応する重合体を得ることができる。

【0017】

【実施例2】単量体として、m-アミノベンゼンスルホン酸及びアニリンを用いて化学酸化重合を行った。化学酸化重合は、アミノベンゼンスルホン酸を0.125モル／1、アニリンを0.05モル／1、硫酸を0.5モル／1、過マンガン酸カリウムを0.25モル／1それぞれ使用し攪拌を2時間続けて反応を行った。得られた重合体は、0.43gであった。さらに、その導電率

することが好ましい。重合体の分離精製が必要な用途に用いる場合は、例えば、重合液に重合体の非溶剤を加えることにより重合体を分離精製することもできる。非溶剤としてはメタノール、エタノール、アセトン等の水に良く混じる溶液が好ましい。

【0013】

【発明の効果】上記のようにして、アミノベンゼンスルホン酸系化合物またはアミノベンゼンスルホン酸系化合物とアニリン系化合物を含む単量体を酸化重合することにより、簡単な方法で水溶性の導電性高分子を容易に得ることができる。得られた導電性高分子は水溶性であるから、容易に染料や塗料にすることができる。この出願発明の導電性高分子で、繊維、樹脂、ゴム、金属、セラミックスなどの表面処理を行うことにより、それらの材料を帯電防止、金属の防食、電磁波シールドなどができる。

【0014】以下に、実施例により、この出願発明を具体的に説明するが、この出願発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

【0015】

【実施例1】単量体として、下記の、o-、m-、p-アミノベンゼンスルホン酸を用いて化学酸化重合を行った。化学酸化重合は、アミノベンゼンスルホン酸を0.125モル／1、硫酸を0.5モル／1、過マンガン酸カリウムを0.25モル／1それぞれ使用し、攪拌を2時間続けて反応を行った。重合は、いずれも溶液状態で進行し、重合体の析出は見られなかった。重合後の溶液を減圧濃縮した後に、多量のメタノール中に、溶液を滴下して重合体を析出させ、濾別後減圧乾燥させて、重合体を得た。構造を赤外吸収スペクトルで示すと、図1のとおりである。重合収量、各重合体の導電率をつぎに示す。いずれも導電性の重合体であることが確認された。これらの重合体は、いずれも水、アルカリ水溶液および酸性水溶液によく溶解した。

重合収量(g) 導電率(s/cm)

0.36	0.3
0.39	0.5
0.28	0.02

を測定したところ、0.5s/cmであった。

【0018】同様にして、アミノベンゼンスルホン酸とアニリンの代わりに、アミノベンゼン-2,5-ジスルホン酸あるいはアミノベンゼン-2,4-ジスルホン酸とヒドロキシアニリンあるいはカルボキシアニリンとの混合物を用いることにより対応する重合体を得ることができる。

【0019】

【比較例1】単量体として、m-アミノベンゼンスルホン酸を用いて電解酸化重合を行った。化学酸化重合は、m-アミノベンゼンスルホン酸を0.125モル／1(総仕込量は0.5g)、2.5mA/8cm²の定電

流を流し、2時間の電解時間によって反応を行った。得られた重合体は、0.14 g (2.8%) であった。

【0020】

【比較例2】電解時間が10時間である点を除き、比較例1と同様に反応させることにより、重合体0.7 g

(14%) を得た。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1によって得られた重合体の赤外吸収スペクトルを示す。

【図1】

